

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

H01M 8/10



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98105866.3

[43]公开日 1998年9月30日

[11] 公开号 CN 1194474A

[22]申请日 98.3.25

[30]优先权

[32]97.3.25 [33]JP[31]71814/97

[71]申请人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72]发明人 行天久朗 蒲生孝治

羽藤一仁 安本荣一

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

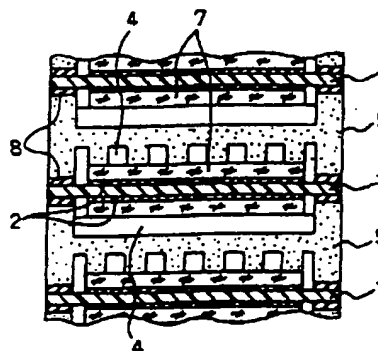
代理人 章鸣玉

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 固体高分子型燃料电池

[57]摘要

本发明促进了燃料电池催化剂层近旁的水的排除,提供了在长时间工作时或大电流输出时,能够防止因电极层过量的水的润湿而导致电池性能下降的一种固体高分子型燃料电池。本发明的固体高分子型燃料电池使用了具备多孔性芯材部分和高透水性渗透部分的电极层,芯材部分具有防水性,渗透部分具有比芯材部分更好的透水性能。上述芯材部分及渗透部分是通过具有亲水性的多孔性材料进行不均匀的防水处理后形成的。



(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种固体高分子型燃料电池, 具备粘合体和导电性隔离板; 其中粘合体由具有氢离子传导性的高分子电介质膜, 粘合在前述高分子电介质膜两面的催化剂层, 及与催化剂层分别对应的一对电极层构成; 粘合体又与具备向前述电极层提供气体的气体供给通路及从前述电极层排出气体的气体排出通路的导电性隔离板互相层叠; 前述电极层具备具有防水性能的多孔性芯材部分, 以及比前述芯材部分的透水性能更好的渗透部分。

2. 如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池, 前述电极层以前述芯材部分为主体, 前述渗透部分分散在前述芯材部分中。

3. 如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池, 前述渗透部分穿透前述电极层。

4. 如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池, 前述渗透部分由具有亲水性的多孔性材料构成, 前述芯材部分由具有防水性的多孔性材料构成。

5. 如权利要求 4 所述的固体高分子型燃料电池, 前述防水性通过涂布包含含氟树脂的防水剂而获得。

6. 如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池, 前述渗透部分为穿透前述电极层而形成的孔。

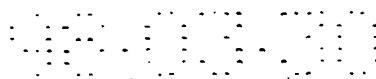
7. 如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池, 前述渗透部分形成在对应于前述电极层的前述气体供给通路处或前述气体排出通路处。

8. 如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池, 前述渗透部分由具有防水性能, 且具备比前述芯材部分的孔更大的孔的多孔体材料形成。

9. 一种固体高分子型燃料电池, 具备粘合体、发电部分和振动附加装置; 其中粘合体由具有氢离子传导性的高分子电介质膜, 粘合在前述高分子电介质薄膜两面的催化剂层, 及与催化剂层分别对应的一对电极层构成; 粘合体又与具备向前述电极层提供气体的气体供给通路及从前述电极层排出气体的气体排出通路的导电性隔离板互相层叠形成发电部分; 并在前述发电部分设置了振动附加装置。

10. 如权利要求 9 所述的固体高分子型燃料电池, 前述振动附加装置为与前述发电部分相连接的超声波振动装置。

11. 如权利要求 10 所述的固体高分子型燃料电池, 前述超声波振动装置能够间歇地或与电池性能连动地发生振动。



12. 一种固体高分子型燃料电池，具备粘合体、发电部分和间歇加压装置；其中粘合体由具有氢离子传导性的高分子电介质膜，粘合在前述高分子电介质薄膜两面的催化剂层，及与催化剂层分别对应的一对电极层构成；粘合体又与具备向前述电极层提供气体的气体供给通路及从前述电极层排出气体的气体排出通路
- 5 路的导电性隔板互相层叠形成发电部分；并在前述气体供给通路设置了对供给气体间歇加压的装置。

说明书

固体高分子型燃料电池

5 本发明涉及用于便携式电源、电动汽车电源、家用电源系统的常温运转型固体高分子型燃料电池。

常温运转型固体高分子型燃料电池通过氢气等燃料气体和氧气等氧化剂气体进行电化学反应而产生电流。在反应的同时产生的热也被利用。

10 构成固体高分子型燃料电池的基本单元的一例如下所示，在具有磺基的含氟树脂组成的高分子电介质膜的两面分别粘合以附着了铂类金属催化剂的石墨粉末为主成分的催化剂层而构成。还可在各催化剂层的外面，再粘合一对具备通气性及导电性的电极层而构成。在一对电极层的外侧，机械地固定这些电极层及电介质的粘合体的同时，还配备了为使相邻的粘合体互相并列通电的导电性隔离板。在与隔离板电极层相对的表面形成了均匀地将气体提供给电极层的沟状通

15 路。

一对电极层中，一个提供氢气等燃料气体，另一个提供氧化剂气体。以下，对使用氢气作为燃料气体，氧气作为氧化剂气体的情况进行说明。

由外部提供的氢气通过提供氢气一侧的电极，即通过阳极的表面时被电极层吸入。然后，氢气一边在电极层内部扩散，一边通过电极层到达催化剂层。如果

20 氢气到达了催化剂层内部存在高分子电介质的区域，则高分子电介质与氢气间就会发生化学反应。氢气被吸收到离子化的高分子电介质膜的内部。另一方面，提供氧气一侧的电极，即阴极侧也是一样的，氧气在通过阴极表面时被吸收到电极层中，通过电极层的内部，到达阴极侧的催化剂层。到达阴极侧的催化剂层的氧气与通过了电介质膜的由阳极侧提供的氢离子进行反应，产生水蒸气。这时，电

25 子穿过外部负荷，从阳极转移到阴极。该电子的移动可作为电力利用。而且，由于这种氢与氧的电化学反应产生了热，所以，通过使电池内部的冷却水进行循环，在抑制电池的温度上升的同时，电池内被加热的水还能够作为热能源被利用。

固体高分子型燃料电池一般在从室温到 80℃ 左右的温度范围内工作。因此，

30 大多数在阴极侧催化剂层进行的电化学反应产生的水蒸气都变成了水，在催化剂层近旁结露。如果这种结露水滞留在催化剂层近旁，氧气就不能够到达作为反应部位的催化剂层，造成电池性能下降。另一方面，阳极侧虽然不产生水，但在阴

极侧生成的水会渗过高分子电介质膜浸入催化剂层，由于不能够使电介质膜干燥，所以，如果预先混入燃料气体中的水蒸气结露，并滞留在催化剂层中，就会导致氢气无法到达反应部位，同样会造成电池性能的下降。

因此，以往为了很好地维持作为反应部位的催化剂层的润湿程度作了各种努力，例如，通过对电极层进行防水处理，增大流过电极层表面的气体的流速，来排除附着在电极层的多余的生成水和结露水等。

但是，进行了防水处理的电极层在高电流密度输出电流，产生大量水时，或气体流量减小时，由于电池的工作条件，很难将生成水或结露水除去，从而导致电池性能的下降，甚至经常会发生电极层表面的气体通路自身堵塞，出现完全不能得到电池输出功率的情况。

本发明的目的是解决以上问题，促进电池催化剂层近旁的水的排除，提供一种在长时间工作时和大电流输出时，能够防止电极层的过剩水润湿而导致电池性能下降的固体高分子型燃料电池。

本发明的固体高分子燃料电池具备粘合体和导电性隔离板，其中粘合体由具有氢离子传导性的高分子电介质膜，粘合在高分子电介质薄膜两面的催化剂层，及与催化剂层分别对应的一对电极层构成；粘合体又与具备向电极层提供气体的气体供给通路及从电极层排出气体的气体排出通路的导电性隔离板互相层叠；电极层具备具有防水性能的多孔性芯材部分，以及比芯材部分的透水性能更好的渗透部分。

本发明的固体高分子型燃料电池较好的形态是电极层以芯材部分为主体，渗透部分分散在芯材部分中。

例如，以上的芯材部分和渗透部分可通过对具有亲水性的多孔性材料进行不均匀的防水处理而形成。也可对电极层表面内的大部分地方进行防水处理，没有进行防水处理的地方即为粗略地分散着渗透部分的地方，防水处理可用包含含氟树脂的防水剂。

以往的电极层的防水处理都是在电极层表面均匀地进行的，但本发明中，使防水性不均匀，使显示防水性的部分与非防水部分混合存在，这样就能够使催化剂层生成的水通过未进行防水处理的部位，很容易地渗透到气体通路中。而且，由于润湿，且有水滞留的部分和气体流过部分任意地混合存在，所以能够增加气体的流速。利用以上作用，能够很容易地除去电极内过量滞留的水分。

此外，渗透部分还可以是与电极层所用的多孔性材料自身具有的通气孔有区别的另外形成的穿透电极层的孔，防水性多孔体中，水能够渗过孔径较大的部

分，所以，能够使过量的水分从形成的孔渗出。其结果是，通过气流能够很容易地除去生成水。

渗透部分即使具有防水性能，只要具有比多孔体的芯材部分更大的孔，水滴就能够渗透过渗透部分的孔，因此，可以获得同样的效果。

- 5 渗透部分被设置在朝向气体通路的地方，较好的是沿气体流速较大的气体通路的中央线成列设置，这样能够更有效地除去水分，获得更好的效果。

- 10 本发明的其他固体高分子型燃料电池具备粘合体、发电部分和振动附加装置。其中粘合体由具有氢离子传导性的高分子电介质膜，粘合在具有高分子电介质薄膜两面的催化剂层，及与催化剂层分别对应的一对电极层构成；粘合体又与具备向电极层提供气体的气体供给通路及从电极层排出气体的气体排出通路的导电性隔板互相层叠形成发电部分；并在发电部分设置了振动附加装置。

本发明的固体高分子型燃料电池的其他较好形态是超声波振动装置间歇地或与电池性能连动地发生振动。

- 15 外加频率较低的振动时，虽然也能够除去堵塞了电极通气孔的生成水，但对于除去溢出的、堵塞了气体通路的生成水更为有效。另一方面，外加超声波那样频率较高的振动时，则对除去堵塞电极通气孔的生成水更有效。

- 20 本发明的另一种固体高分子型燃料电池具备粘合体、发电部分及间歇性加压装置。其中粘合体由具有氢离子传导性的高分子电介质膜，粘合在具有高分子电介质薄膜两面的催化剂层，及与催化剂层分别对应的一对电极层构成；粘合体又与具备向电极层提供气体的气体供给通路及从电极层排出气体的气体排出通路的导电性隔板互相层叠形成发电部分；并在气体供给通路设置对供给气体间歇加压的装置。

通过设置对气体供给通路的加压装置，间歇地增加了气体流量，所有，能够暂时加快流过催化剂层、电极层的气体流速，除去滞留的结露水。

- 25 图1为本发明的实施例之一的固体高分子型燃料电池主要部分的正视图。

图2为同一固体高分子型燃料电池的输出电压的经时变化特性图。

图3为本发明另一实施例的固体高分子型燃料电池的输出电压的经时变化特性图。

- 30 图4为本发明的其他实施例的固体高分子型燃料电池的输出电压的经时变化特性图。

以下，参照附图对本发明的实施例进行说明。

实施例 1

将粒径在数微米以下的石墨粉末浸到氯铂酸水溶液中，通过还原反应，使铂催化剂附着在石墨粉末表面。石墨粉末与附着在其表面的铂的重量比为 1: 1。然后，使附着了铂的石墨粉末分散在高分子电介质的乙醇溶液中，调制成浆料。

- 5 另一方面，以雾沫状将含氟树脂粉末的水性分散体涂布在形成电极层的厚为 400 微米的碳无纺布的两面，使含氟树脂粉末不均匀地附着在碳无纺布的表面。干燥该碳无纺布，于 400 ℃ 进行热处理，获得碳无纺布电极 7。

- 在水中润湿所得的碳无纺布电极 7，虽然其整体显示出防水性，但是，经过一些时间后，水会浸透到碳无纺布的内部。用显微镜观察其表面及截面，可以确
10 认其中分散存在着 30 微米 ~ 数厘米宽的没有涂布含氟树脂的区域。

在同样的碳无纺布上均匀地涂布含氟树脂的水性分散体，并进行热处理。如果用水润湿该碳无纺布，则无纺布表面附着的水变成了大水滴，即使是部分地浸透到内部也很困难。

- 在上述进行过防水处理的碳无纺布电极 7 的一面均匀地涂布前述含有石墨粉末的浆料，干燥，形成催化剂层。将 2 个具备催化剂层的碳无纺布电极 7 的有催化剂层的一面合在一起，在两者之间夹上具有磺基的含氟树脂形成的厚为 50 微米的高分子电介质膜 1。然后，使其干燥。此时，碳无纺布电极 7 的长度和宽度均为 5cm，高分子电介质膜 1 的长度和宽度均为 8cm。碳无纺布电极 7 排列在高分子电介质膜 1 的中央。可以确认，这样所得的电极 7 与高分子电介质膜 1 的粘
15 合体中，高分子电介质膜 1 和碳无纺布电极 7 通过附着了铂的石墨粉末和高分子电介质组成的催化剂层 2 而结合在一起。

- 用具有气密性的碳制隔离板 5 从两面夹住电极 7 和高分子电介质膜 1 的粘合物，形成单电池。但是，用于特性评估的电池是如图 1 所示的，将 3 个单电池重叠在一起形成的电池。隔离板厚为 4mm，通过切削加工使其表面的宽度及深度
20 都为 1mm 的气体通路 4 大多朝向同一方向。此时，隔离板 5 和高分子电介质膜 1 中间是电绝缘的，且为了抑制内部气体的漏出，在两者之间夹上了含氟树脂片形成的密封材料 8。

- 在电池的单电池层叠方向的两端配置兼作为冷却板使用的端板，沿层叠方向以 10kgf/cm² 的压力加压，使其固定。以 60 % 的利用率将作为燃料气体的氢气供给阳极。另一方面，以 20 % 的利用率将作为氧化剂气体的空气供给阴极。而且，在气体供给部分分别设置了温度调节装置，将供给的气体的温度设定在基本与电池温度相同的程度。此外，还在气体供给部分设置加湿装置，按照供给气体的露
30

含氟树脂附着在无纺布表面。然后，于 400 ℃ 对该无纺布进行热处理，历时 1 小时，使无纺布纤维的表面被含氟树脂覆盖。

将经过均匀防水加工的无纺布粗略地分解成碎片，然后，将其投入适量添加了作为表面活性剂和粘合剂的羧甲基纤维素的水中，搅拌水。无纺布纤维的一部分因为搅拌作用更加分散，但残存了纤维块。

用该碳制纤维再次制成无纺布，所得的无纺布中混合存在着先前的搅拌作用也不能使其分散的纤维形成的密集区域，和分散后再凝结的纤维形成的疏松区域。

上述无纺布那样具有防水性的多孔体的透水性能依赖于多孔体表面的开口部分的孔径。即，孔径较大的孔与孔径较小的孔相比，水更容易渗透内部。即，上述无纺布的疏松区域的透水性比密集区域的透水性好，附着于表面的水容易在疏松区域聚集。

用所得的无纺布制得实际上与实施例 1 相同的固体高分子型燃料电池。与实施例 1 同样，以 300mA/cm² 的电流密度使电池输出电流，电池能够继续稳定工作 1000 分钟以上。即，由电极反应生成的水和凝结而成的水能够通过电极层的疏松区域排到外部。

实施例 4

本实施例对利用形成于催化剂层的穿透孔，很容易地将催化剂层生成的水排除的方法进行了说明。

用与实施例 1 同样的含氟树脂的水性分散体对碳无纺布进行均匀的防水处理。然后，用二氧化碳激光在碳无纺布上开多个穿透的微细的孔，用该无纺布组装成与实施例 1 同样的燃料电池。在此，将表面上随机以 3 ~ 5 个/cm² 的比例形成了直径为 50 微米的孔的碳无纺布制得的燃料电池作为电池 A；将直径为 50 微米的孔沿对应的隔离板的气体通路的中央线，以 3mm 的间隔排列而形成的碳无纺布制得的燃料电池作为电池 B；将具有直径为 100 微米的孔，且与电池 A 所用的碳无纺布上孔的比例相同的碳无纺布制得的燃料电池作为电池 C；以及将具有直径为 100 微米的孔，且与电池 B 所用的碳无纺布上孔的比例相同的碳无纺布制得的燃料电池作为电池 D。在此，孔径为作为碳无纺布使用的碳纤维的直径的 10 倍。

追踪以上 4 种电池的特性经时变化。其结果如图 3 所示。

如图 3 所示，与使用了没有开孔的碳无纺布的比较例的电池相比，不论哪一

种实施例的电池都能够获得长时间的稳定的输出电流。图 3 显示了电流密度为 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ ，氢气的利用率为 60%，空气的利用率为 20% 时的电池特性。电流密度为 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ ，氢气的利用率为 80%，空气的利用率为 40% 时，使用孔沿着对应的隔离板的气体通路的中央线有规则地排列的碳无纺布制得的电池 B 及
5 电池 D 的性能极好。而且，孔径为 100 微米的电池 D 比孔径为 50 微米的电池 B 的性能更好。这是因为如果电流密度和利用率提高，则对应于必须排除的水的生成速度，转运这些水的气体的流速就相对变小，所以，孔径越大就能够越有效地排除生成的水。

10 实施例 5

本实施例对通过使燃料电池附加振动而促进催化剂层生成的水向电池外部排出的方法进行了说明。

将 3 个与实施例 1 中作为比较例使用的单电池同样的以往构成的单电池层叠。在该层叠体的两端分别配置金属制端板，使板与板之间互相连接，对层叠体
15 加压。这样就获得了电池组(电极面积为 100cm^2)。将所得的电池组固定在机械振动台上，电池工作时，使其以 1 ~ 50 循环/秒的速度连续地或断续地振动。

另一方面，为了赋予电池更高频率的振动，在同样的电池组的端板上安装利用超声波振子(输出功率为 50W)的超声波振动板，并用螺丝固定。此时，以通过超声波使生成的水的排除更有效为目的，端板和电池之间的电绝缘板使用的是能
20 够较少地减弱超声波作用的轻且坚固的材料——丙烯酸树脂。还设置了能够调整超声波振子的输出功率和输出时间的电路。

电池中，氢气以 60% 的利用率供给阳极，空气以 20% 的利用率供给阴极。而且，分别在气体供给部分设置了温度调节装置及加湿装置，将供给气体的温度设定在与电池温度相同的程度，其露点温度比电池温度低 $15^\circ\text{C} \sim 35^\circ\text{C}$ 。

25 图 4 显示了具备这些振动外加装置的燃料电池的电压在较短时间内的经时变化。

如果连续以 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度输出电流，没有外加振动的比较例的电池在工作开始 30 分钟后电压就大量下降，约 60 分钟后就不能够工作。对应于此，外加了振动的本实施例的电池不论哪一种性能都得到了改善。即，作为比较例的
30 以往的电池随着时间的流逝，其电池特性持续降低，而在振动台上一边振动一边工作的实施例的电池，虽然在一开始电池性能有所降低，但到一定阶段能够达到稳定的状态。其效果随着振动频率的提高而提高。这种在机械振动台上进行较低

频率的振动的方式虽然不能够很有效地将堵塞了电极通气孔的生成水除去，但能够有效地除去溢出的、堵塞了气体通路的生成水。

- 5 外加超声波的电池促进生成水的除去的效果很明显，特别是连续产生超声波的电池在一开始工作时的性能也几乎不会降低。频率越高的振动除去堵塞电极的气体通气孔的生成水的效果越好。即使是超声波振子断续或间歇地工作的电池，其电池性能虽然会在超声波振子停止振动时有所下降，但只要重新开始超声波振动，就能够立刻恢复其性能。因此，考虑到能率、噪音、振动等造成的电池的机械损耗等，在实际使用时，使超声波振子间歇地工作的方式更具有魅力。

10 实施例 6

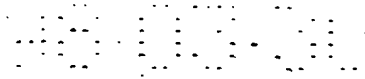
本实施例中，对间歇地提高供给电池的气体的压力，促进滞留在催化剂层和电极层近旁的生成水的排除的方法进行了说明。

- 15 对应于将 3 个与实施例 1 中作为比较例使用的单电池相同的单电池层叠而成的电池组(电极面积 100cm^2)，在提供阳极气体及阴极气体的导气管上设置汽缸(汽缸体积为 1000cm^3)，使分别吸入的气体能够瞬时间歇地释放到导气管内。而且，在设置了汽缸的导气管的上流侧设置防止气体逆流的阀门，防止从汽缸释放出的气体的逆流，使压力能够在电池内部有效地传递。在导气管的电池连接部位附近设置压力传感器，还在汽缸上设置与压力传感器连动，且能够驱动汽缸，并向供给的气体加压的电驱动装置。

- 20 对使用了外加压力装置的电池进行连续试验，追踪其特性经时变化。其结果是，如果外加压力装置不工作，以与以往的电池相同的 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度使电池持续输出电流，则 60 分钟后电池性能下降，不能再连续工作。但是，如果每隔 10 分钟，每次 0.5 秒，断续地向电池外加 5000 ~ 10000 帕的压力，时间为 0.5 秒，则该电池的特性能够在外加脉冲压时得到恢复。这是因为对供给气体间
25 歇地加压，能够暂时增大流过催化剂层·电极层的气体的流速，除去滞留的结露水的缘故。

该实验中，考虑到外加压力导致的膜的破损等对电池的影响，因此，可以同时阳极侧和阴极侧外加压力，也可以分别对它们外加压力。此外，即使仅对阳极侧或阴极侧之一外加压力，也是有效的。

- 30 对于外加压力的时间，只要实验所用的电池的外加压力的时间在 0.5 秒 ~ 1.0 秒的时间内，就能够使电池特性充分恢复，但是，该时间依赖于电池内部的构造。因此，不同构造的电池可考虑不同的情况任意地决定。此外，对于外加压力，也



可同样地考虑电池的内部构造而决定。

本实施例中，作为外加压力装置，使用了汽缸，也可使用具有辅助高压气体容器和电磁阀的系统。

- 5 如上所述，利用本发明，能够有效地将滞留在燃料电池的催化剂层和电极层近旁的水排到电池外，使氧能够顺利地供给催化剂层的反应部位。因此，本发明提供了能够长时间维持高性能的燃料电池。

1005-34

说明书附图

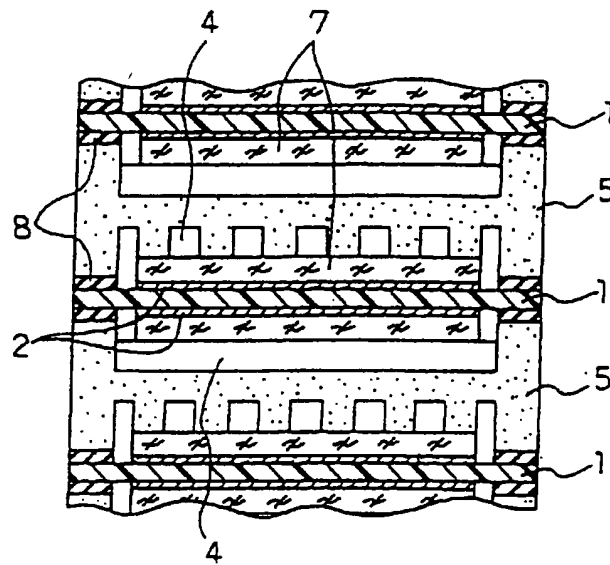


图 1

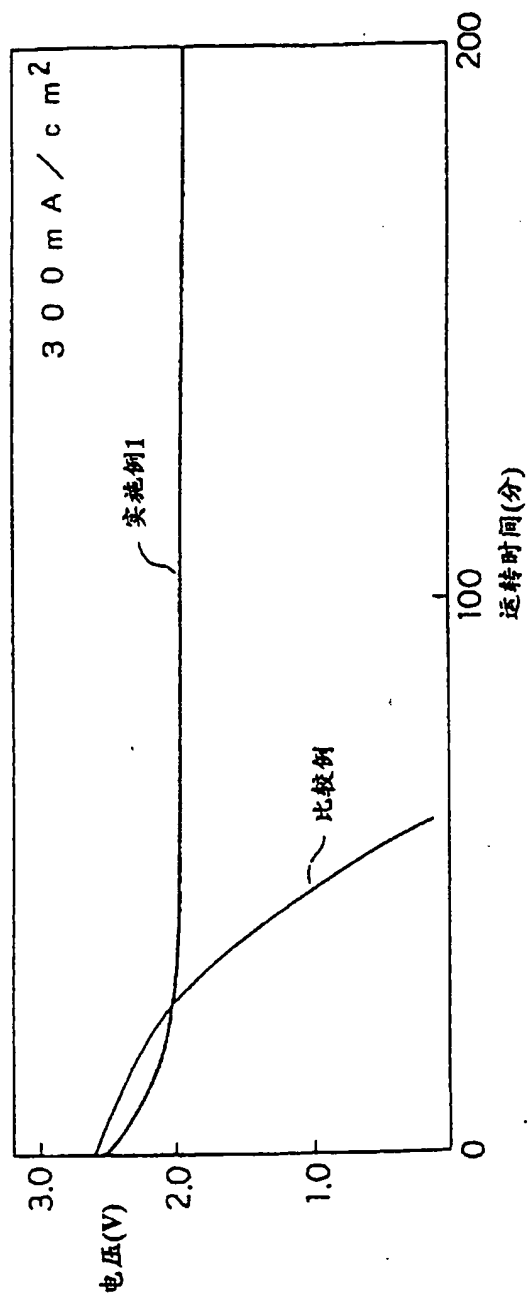


图 2

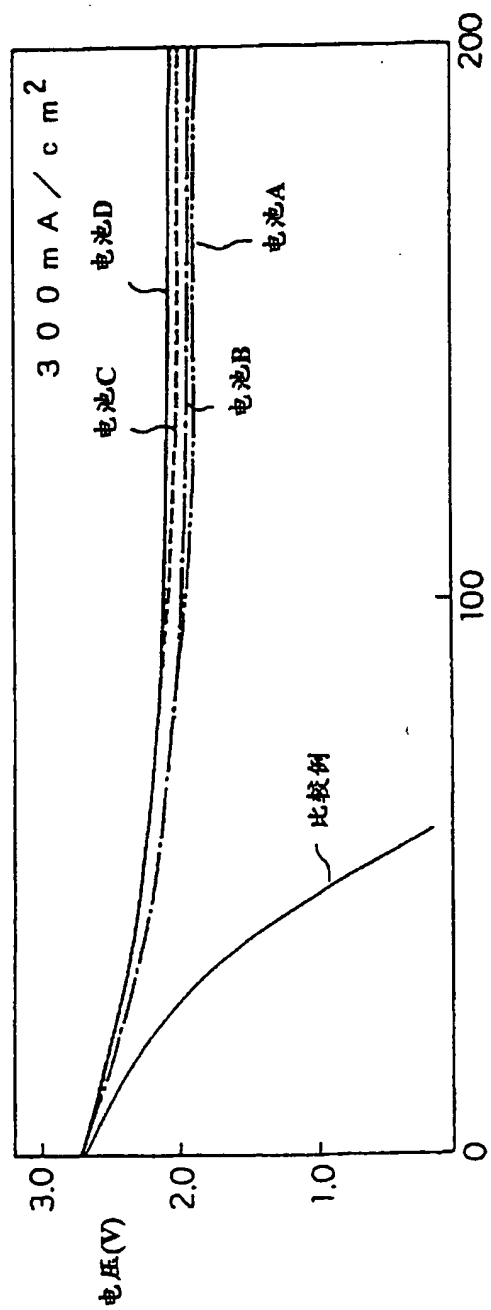


图 3

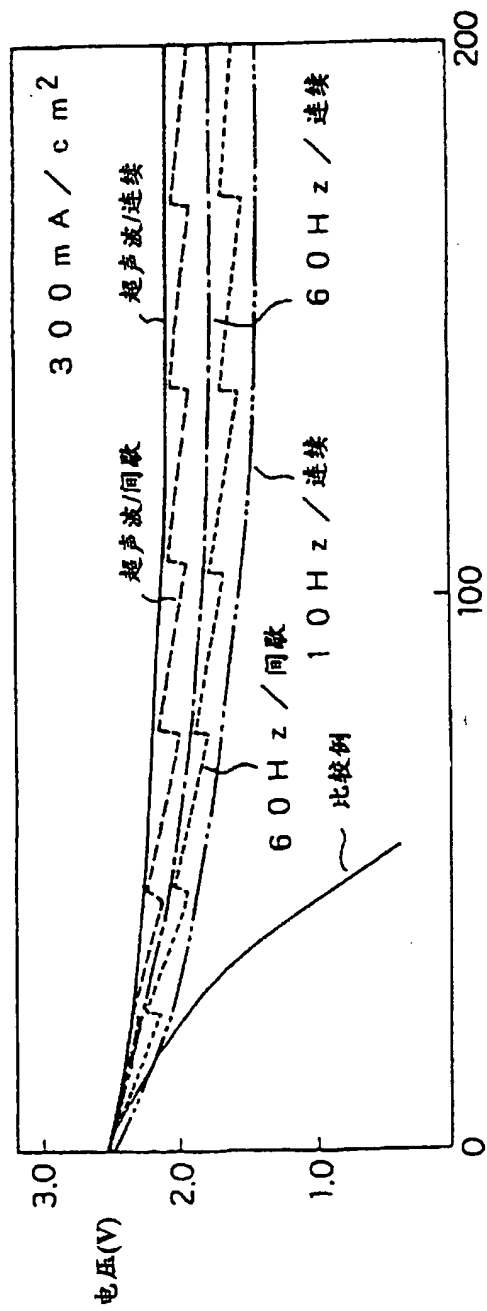


图 4